

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-80203

(43) 公開日 平成9年(1997)3月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 1/10			G 0 2 B 1/10	
B 0 1 J 13/00			B 0 1 J 13/00	C
C 0 1 G 19/00			C 0 1 G 19/00	A
19/02			19/02	B
23/04			23/04	Z
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 16 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平8-158842	(71) 出願人	000003986 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(22) 出願日	平成8年(1996)5月30日	(72) 発明者	渡部 淑胤 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学 工業株式会社中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平7-199070	(72) 発明者	鈴木 啓太郎 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学 工業株式会社中央研究所内
(32) 優先日	平7(1995)7月12日	(72) 発明者	小山 欣也 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学 工業株式会社中央研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 変性金属酸化物ゾル及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 プラスチックレンズの表面に施されるハードコート剤成分として、又は各種樹脂の難燃助剤、繊維、紙の難燃処理剤、紫外線吸収用マイクロフィラー、遠赤外線放射用マイクロフィラー等の用途に使用されるゾルを提供する。

【解決手段】 3、4又は5価の原子価の金属の酸化物からなる粒子(A)を核として、その粒子の表面が一般式 $xZnO \cdot ySnO_2 \cdot zH_2O$ において $x:y:z$ が $1:0.83 \sim 1.43:1.00 \sim 5.00$ のモル比で表されるスズ酸亜鉛水和物の粒子(B)で被覆された $4.5 \sim 100 \text{ nm}$ の1次粒子径を有する変性金属酸化物の粒子を液状媒体に分散させたゾル。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 3、4 又は 5 価の原子価の金属の酸化物からなる粒子 (A) を核として、その粒子の表面が一般式 $xZnO \cdot ySnO_2 \cdot zH_2O$ において $x:y:z$ が $1:0.83 \sim 1.43:1.00 \sim 5.00$ のモル比で表されるスズ酸亜鉛水和物の粒子 (B) で被覆された $4.5 \sim 100$ nm の 1 次粒子径を有する変性金属酸化物の粒子を液状媒体に分散させたゾル。

【請求項 2】 3、4 又は 5 価の原子価の金属の酸化物からなる粒子 (A) の 1 次粒子径が、 $4 \sim 50$ nm である請求項 1 に記載のゾル。

【請求項 3】 スズ酸亜鉛水和物の粒子 (B) の 1 次粒子径が、 $2 \sim 20$ nm である請求項 1 又は請求項 2 に記載のゾル。

【請求項 4】 3、4 又は 5 価の原子価の金属の酸化物が、Sn の酸化物、Zr の酸化物、Ti の酸化物、Sb の酸化物又はこれらの混合物である請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のゾル。

【請求項 5】 変性金属酸化物の粒子が、3、4 又は 5 価の原子価の金属の酸化物からなる粒子 (A) の 100 重量部と、一般式 $xZnO \cdot ySnO_2 \cdot zH_2O$ において $x:y:z$ が $1:0.83 \sim 1.43:1.00 \sim 5.00$ のモル比で表されるスズ酸亜鉛水和物の粒子 (B) の $2 \sim 100$ 重量部とを混合する請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載のゾルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は 3、4 又は 5 価の原子価の金属の酸化物コロイド粒子の表面を、スズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子で被覆することによって形成された、1 次粒子径 $4.5 \sim 100$ nm の変性金属酸化物のコロイド粒子を液状媒体に分散させたゾル及びその製法に関する。本発明のゾルは、プラスチックレンズの表面に施されるハードコート剤の成分として、その他種々の用途に用いられる。

【0002】

【従来の技術】 近年多用されるようになってきたプラスチックレンズの表面を改良するために、この表面に適用されるハードコート剤の成分として、高い屈折率を有する金属酸化物のゾルが用いられている。例えば特公昭 63-37142 号公報には、 $1 \sim 300$ nm の粒子径を有する Al、Ti、Zr、Sn、Sb 等の金属酸化物の粒子を含有させたハードコート剤が記載されている。

【0003】 特開平 3-217230 号公報には、 $4 \sim 50$ nm の粒子径を有する原子価 3、4 又は 5 の金属の酸化物のコロイド粒子を核として、その表面が WO_3/SnO_2 重量比 $0.5 \sim 100$ であって粒子径 $2 \sim 7$ nm の酸化タングステン-酸化第二スズ複合体のコロイド粒子で被覆されることによって形成された粒子径 $4.5 \sim 60$ nm の変性金属酸化物コロイド粒子からなり、そ

してこれら全金属酸化物を $2 \sim 50$ 重量%含む安定なゾルが提案されている。

【0004】 また、特開平 6-24746 号公報には ZrO_2/SnO_2 として $0.02 \sim 1.0$ の重量比と $4 \sim 50$ nm の粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子を核として、その表面を $0.5 \sim 100$ の WO_3/SnO_2 重量比と $2 \sim 7$ nm の粒子径を有する WO_3-SnO_2 複合体コロイド粒子で被覆した構造の粒子からなる変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体の安定なゾルが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来の金属酸化物ゾル、特にカチオン性の金属酸化物ゾルをハードコート剤の成分として用いると、得られたハードコート剤の安定性が充分でないのみならず、このハードコート剤の硬化被膜の透明性、密着性、耐候性等も充分でない。また、 Sb_2O_5 ゾルをハードコート剤成分として用いる場合には、 Sb_2O_5 の屈折率が $1.65 \sim 1.70$ 程度であるから、レンズ等を使用されるプラスチック基材の屈折率が 1.6 以上の時には、もはやこの Sb_2O_5 ゾルでは硬化被膜の屈折率が十分に向上しない。

【0006】 上記の特公昭 63-37142 号公報記載の $1 \sim 300$ nm の粒子径を有する Al、Ti、Zr、Sn、Sb 等の金属の酸化物の粒子を含有させたハードコート剤は、レンズ等のプラスチック基材に塗布して硬化させた場合に、得られる塗膜の耐水性が十分ではないので好ましくない。上記特開平 3-217230 号公報に記載の変性金属酸化物ゾルのコロイド粒子は、屈折率が 1.7 以上であり、このゾルをプラスチックレンズ用のハードコート剤の成分として用いると、要求されるハードコート膜の性能、例えば、耐擦傷性、透明性、密着性、耐水性、耐候性、などの性能をほぼ満足する事が出来る。しかし、この変性金属酸化物コロイド粒子の核粒子が酸化第二スズゾルの場合には、このゾルを用いて得られたハードコート膜は紫外線を浴びたときに黄変等の耐光性の問題がある。

【0007】 また、上記特開平 6-24746 号公報に記載の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルのコロイド粒子は屈折率が 1.7 以上であり、このゾルをプラスチックレンズ用のハードコート剤の成分として用いると要求されるハードコート膜の性能、特に耐光性の向上が認められる。しかし、上記特開平 3-217230 号公報、及び特開平 6-24746 号公報に記載のゾルを用いた塗膜は、共に核粒子の被覆に酸化タングステン-酸化第二スズ複合体コロイド粒子を使用しているため、近年の高度な要求性能を必要とするハードコート膜には耐水性、耐光性の点で不十分である。

【0008】 本願発明は、高い屈折率、特に 1.7 以上の屈折率を有し、更に耐水性に優れた金属酸化物のコロイド粒子の安定なゾルを提供しようとするものである。

本発明では更に、プラスチックレンズ表面に施されるハードコート膜の性能向上成分として、そのハードコート用塗料に混合して用いることが出来る金属酸化物ゾルを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本願発明は、3、4又は5価の原子価の金属の酸化物からなる粒子(A)を核として、その粒子の表面が一般式 $xZnO \cdot ySnO_2 \cdot zH_2O$ において $x:y:z$ が1:0.83~1.43:1.00~5.00のモル比で表されるスズ酸亜鉛水和物の粒子(B)で被覆された4.5~100nm(ナノメートル)の1次粒子径を有する変性金属酸化物の粒子を液状媒体に分散させたゾルである。

【0010】ここで、1次粒子径とは凝集形態にある粒子の直径ではなく、個々に分離した時の1個の粒子の直径であり、電子顕微鏡によって測定する事ができる。

【0011】

【発明の実施の形態】本願発明に用いられる3、4又は5価の原子価の金属の酸化物からなる粒子(A)は、1次粒子径が4~50nm、好ましくは4~30nmである。上記の3、4又は5価の原子価を有する金属の酸化物は、アルミニウム、イットリウム、アンチモン、インジウム、ビスマス、チタン、ジルコニウム、スズ、セリウム、テルル、ニオブ、タンタル等の金属の酸化物が挙げられ、例えば、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 Sb_2O_3 、 In_2O_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 TeO_2 、 Sb_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 等が例示される。これらの酸化物は単独で又は2種以上の混合物として使用することが出来る。特に上記金属の酸化物は、スズ、ジルコニウム、チタン、アンチモンの酸化物が好ましく、これらを単独で又は2種以上の混合物として使用することが出来る。2種以上の酸化物を使用する場合は、上記の酸化物粒子が単に混ざり合った物として使用することも、酸化物粒子が化学的に結合した構造とすることも出来る。化学的に結合した構造としては、例えば酸化第二スズのコロイド粒子と酸化ジルコニウムのコロイド粒子とがこれら酸化物の重量に基づいて ZrO_2/SnO_2 として0.02~1.0の比率に結合した構造の複合体のコロイド粒子を上記の粒子(A)として用いることが出来る。

【0012】上記3、4又は5価の金属の酸化物のコロイド粒子(A)は、公知の方法、例えば、イオン交換法、解膠法、加水分解法、反応法等の方法により4~50nm、好ましくは4~30nmの1次粒子径を有するコロイド粒子(A)が液状媒体に分散したゾルとして使用することが好ましい。上記イオン交換法としては、上記金属の酸性塩を水素型陽イオン交換樹脂で処理する方法で、或いは、上記金属の塩基性塩を水酸基型陰イオン交換樹脂で処理する方法が挙げられる。上記解膠法としては、上記金属の酸性塩を塩基で中和するか、或いは上

記金属の塩基性塩を酸で中和させることにより得られるゲルを洗浄した後、酸または、塩基で解膠する方法が挙げられる。上記加水分解法としては、上記金属のアルコキシドを加水分解する方法、或いは上記金属の塩基性塩を加熱下加水分解した後、不要な酸を除去する方法が挙げられる。上記反応法の例としては、上記金属の粉末と酸とを反応させる方法が挙げられる。

【0013】これら金属の酸化物ゾルの媒体は、水、親水性有機溶媒のいずれでも使用することが出来るが、水を用いた水性ゾルが好ましい。また、これらゾルは、1~9のpHで安定なゾルとして使用することが出来る。本発明の目的が達成される限り、これら金属の酸化物ゾルには任意の成分、例えば、ゾルの安定化のためのアルカリ物質、酸性物質、オキシカルボン酸等を含有することが出来る。上記の金属の酸化物ゾルは、金属酸化物の含有量として0.5~50重量%であるが、好ましくは1~30重量%である。また、本発明の安定なゾルが得られる限り、2種以上の上記ゾルの混合物として用いることができる。

【0014】本願発明に用いられる一般式 $xZnO \cdot ySnO_2 \cdot zH_2O$ において $x:y:z$ が1:0.83~1.43:1.00~5.00のモル比で表されるスズ酸亜鉛水和物の粒子(B)は、1次粒子径が2~20nm、好ましくは2~10nmである。上記の粒子中のスズ酸亜鉛水和物は、一般式 $xZnO \cdot ySnO_2 \cdot zH_2O$ 〔 $x:y:z$ が1:0.83~1.43:1.00~5.00〕において、 $ZnO:SnO_2=1:1$ である定比組成の $ZnSnO_3 \cdot zH_2O$ 〔 $ZnO \cdot SnO_2 \cdot zH_2O$ と表記する事もできる。 z は3.00~5.00〕、或いは $ZnO:SnO_2=1:0.83~1.43$ の不定比組成の $ZnO \cdot (SnO_2)_a \cdot zH_2O$ 〔但し、 a は0.83~1.43、 z は1.00~5.00〕が存在する。

【0015】上記のスズ酸亜鉛水和物の粒子(B)は、2~20nm、好ましくは2~10nmの1次粒子径を有するスズ酸亜鉛水和物粒子(B)が液状媒体に分散したゾルとして使用する事が好ましい。この液状媒体としては、水性媒体や、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の親水性有機溶媒が挙げられる。本願発明に使用される上記粒子(B)が液状媒体に分散したゾルの製造方法は、第一方法として、下記(a)、(b)及び(c)工程；

(a)：亜鉛塩とスズ酸塩を、過酸化水素の存在下に水性媒体中で反応して、0.7~1.2の Zn/Sn モル比を有するスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子が分散する水性媒体を得る工程、

(b)：(a)工程で得られたスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子が分散する水性媒体を、30~200℃の温度で加熱する工程、及び

(c)：(b)工程で得られたスズ酸亜鉛水和物のコロ

イド粒子が分散する水性媒体から電解質を除去する工程、より成る製造方法である。

【0016】(a)工程に用いられる亜鉛塩は、水溶性であれば如何なる無機酸或いは有機酸の亜鉛塩も使用できる事が出来る。例えば、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛、グルコン酸亜鉛等が挙げられ、これらを1種で又は2種以上の混合物として使用する事ができる。しかし、上記ソルの製造コストや排水処理の点から塩化亜鉛、硫酸亜鉛等の無機酸の亜鉛塩が好ましく、これらを1種で又は2種以上の混合物として使用する事ができる。これらの亜鉛塩は、 ZnO に換算して0.1~20重量%濃度の水溶液として使用する事ができる。

【0017】(a)工程に用いられるスズ酸塩は、水溶性のスズ酸アルカリ金属塩が好ましく、例えば、スズ酸ナトリウム($Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$)、スズ酸カリウム($K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$)が挙げられ、これらを単独で又は混合物として使用する事が出来る。これらのスズ酸塩は、 SnO_2 に換算して0.1~20重量%濃度の水溶液として使用することができる。

【0018】(a)工程に用いられる過酸化水素は、 H_2O_2 として5~60重量%の水溶液として使用する事が出来る。(a)工程において、過酸化水素の存在下に0.7~1.2の Zn/Sn モル比で亜鉛塩とスズ酸塩を水性媒体中で反応させて、0.7~1.2の Zn/Sn モル比を有するスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子を得る事が出来る。上記反応時の Zn/Sn モル比が0.7未満では、酸化スズ(SnO_2)コロイド粒子が生成する為に好ましくなく、1.2を超える場合は、 $Zn(OH)_2$ コロイド粒子が生成する為に好ましくない。

【0019】(a)工程において過酸化水素の存在下の亜鉛塩とスズ酸塩の反応は、過酸化水素水を添加した亜鉛塩水溶液と、スズ酸塩水溶液とを混合した水性媒体中で成される事が好ましい。過酸化水素水の添加は、亜鉛塩水溶液、又はスズ酸塩水溶液のいずれか一方又は両方に添加する事が可能であるが、スズ酸塩水溶液がアルカリ性である為に、亜鉛塩水溶液に添加する事がより好ましい。(a)工程において、水性媒体中に存在する過酸化水素の量は、 H_2O_2/Zn のモル比で0.5~20.0、好ましくは1.0~18.0とする事が出来る。過酸化水素は、亜鉛塩とスズ酸塩が反応してスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子が生成する際に、コロイド粒子の粒子径を制御する作用があり、上記 H_2O_2/Zn モル比が0.5未満ではスズ酸亜鉛水和物の一部のコロイド粒子が1次粒子径として200nmを越えるものが生成し、また、20.0を越えて添加する場合は、過酸化水素が過剰となり経済的でない。

【0020】(a)工程におけるスズ酸塩水溶液と、過酸化水素水を添加した亜鉛塩水溶液との混合は、両液を同時に混合する方法や、何れか一方の水溶液を他方の水溶液へ滴下する方法で行われるが、どちらの方法によ

ても0.7~1.2の Zn/Sn モル比を有するスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子が得られる。しかし、凝集を避ける為に、過酸化水素水を添加した亜鉛塩水溶液を、スズ酸塩水溶液中に滴下する方法がより好ましい。この滴下は、0.5~5時間かけて、20~80℃の温度で行われる。ディスパー等の攪拌機械を用いて攪拌中のスズ酸塩水溶液中に、過酸化水素水を添加した亜鉛塩水溶液を定量ポンプで滴下する事が好ましい。この混合によって水性媒体中に生成するスズ酸亜鉛水和物は、0.1~20重量%濃度、好ましくは1.0~10重量%濃度となる様に両液を混合する事が好ましい。この混合液のpHは3~12で好ましくは5~9である。また必要に応じて酸水溶液あるいはアルカリ水溶液を添加してpH調整する事が出来る。pH3未満であると未反応の亜鉛塩が残存するため収率が低下し、またpH12を超えると未反応のスズ酸塩が残存するため収率が低下するので好ましくない。

【0021】(a)工程において、水性媒体にオキシカルボン酸、その塩又はそれらの混合物を、スズ酸塩中の Sn に対してモル比で1.5倍以内、好ましくは0.5~1.5倍に含有する事が出来る。このオキシカルボン酸や、その塩の添加により分散性や透明性の高いスズ酸亜鉛水和物ソルが得られる。上記のオキシカルボン酸やその塩は水溶性であるものが用いられ、オキシカルボン酸としては、例えば、グルコン酸、酒石酸、クエン酸が挙げられ、オキシカルボン酸塩としてはグルコン酸、酒石酸、或いはクエン酸等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、或いは有機塩基塩が挙げられ、アルカリ金属塩としてはグルコン酸ナトリウム、クエン酸カリウム等が、有機塩基塩としてはグルコン酸プロピルアミン、酒石酸モノエタノールアミン等が挙げられる。オキシカルボン酸やその塩は、スズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子が形成された後添加する事も出来るが、上記のコロイド粒子の形成前、或いは形成中に添加する事が好ましい。上記のオキシカルボン酸やその塩は、スズ酸塩水溶液或いは亜鉛塩水溶液のいずれの水溶液に添加することによって水性媒体中に含有させる事も可能であるが、過酸化水素水を添加した亜鉛塩水溶液を、攪拌されたスズ酸塩水溶液中に滴下する方法の中で、上記のオキシカルボン酸やその塩は、スズ酸塩水溶液中に添加する方法が好ましい。これらのオキシカルボン酸やその塩は、直接又は1~50重量%濃度の水溶液として、スズ酸塩水溶液に添加する事が出来る。

【0022】(b)工程では、上記(a)工程で得られたスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子が分散する水性媒体を30~200℃、好ましくは60~100℃の温度で、0.1~50時間、好ましくは1~10時間で加熱熟成が行われる。加熱温度が100℃を越えるときにはオートクレーブ等が必要となる。加熱熟成時間が0.1時間以下では効果が小さく、50時間を越えても良いが

経済的でない。(b)工程で得られたスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子が分散する水性媒体は、アルカリ性物質を添加してpH9~12のアルカリ性にするることによって得られるゾルの分散性や透明性を向上させる事が出来る。このアルカリ性物質としては、アミン、水酸化第4級アンモニウム、アルカリ金属水酸化物等が挙げられるが、特にアミンが好ましい。このアミンとしては、例えばモノエタノールアミン、イソプロピルアミン等が挙げられる。

【0023】(c)工程では(b)工程で得られたスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子が分散する水性媒体(スズ酸亜鉛水和物水性ゾル)から、過剰に含まれるカチオン(アルカリ金属イオン)やアニオン(酸根)などの電解質を、限外濾過と注水洗浄の組合せによって除去することができる。限外濾過法で電解質を除去する場合は使用する限外濾過膜の材質から100℃以下、好ましくは室温~60℃で行うことが出来る。また必要であればさらに陽イオン交換樹脂や陰イオン交換樹脂で処理し電解質を低減しても良い。陰イオン交換樹脂は水酸基型で用いられ、市販の陰イオン交換樹脂を用いることができ、陰イオン交換樹脂を充填したカラムにゾルを通液する方法により容易に陰イオンの低減ができる。通液の温度は0~60℃、通液は空間速度(SV)で1~10h⁻¹が好ましい。陽イオン交換樹脂は水素型で用いられ、市販の陽イオン交換樹脂を用いることが出来、陽イオン交換樹脂の必要量を直接添加し攪拌することにより行われる。

(c)工程での過剰な電解質の除去により良好な透明性と十分な安定性とを有する本発明のスズ酸亜鉛水和物ゾルを得ることが出来る。(c)工程で得られたゾルは、pH3~12、好ましくはpH5~11であり、スズ酸亜鉛水和物を5~20重量%濃度で含有する。そして、得られたゾル中のスズ酸亜鉛水和物粒子は、2~200nmの1次粒子径を有し、且つ一般式 $xZnO \cdot ySnO_2 \cdot zH_2O$ において $x:y:z$ が1:0.83~1.43:1.00~5.00のモル比で表されるものであった。得られるゾル中のスズ酸亜鉛水和物粒子は、蛍光X線分析や、示差熱分析等の方法により亜鉛、スズ及び結晶水の比率を確認する事が出来る。

【0024】(c)工程で得られたゾルの濃度を更に高めたいときは、(d)工程として、少量の有機塩基や有機酸等を安定化剤として添加して、ロータリーエバポレーター、限外濾過装置等の装置により40重量%まで濃縮することができる。使用される有機塩基としては、アルキルアミン、アルカノールアミン又は第4級アンモニウム水酸化物が挙げられ、例えばn-プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等が例示される。有機酸としてはグリコール酸、酒石酸、クエン酸等のオキシカルボン酸が使用できる。上記(c)工程あるいはその後に付加された(d)工程によ

って得られた水性ゾルの水媒体は、親水性有機溶媒で置換する(e)工程によりオルガノゾルとする事が出来る。この置換は蒸留法、限外濾過法等、通常の方法により行うことができる。この親水性有機溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール類、ジメチルホルムアミド、N、N'-ジメチルアセトアミド等の直鎖アミド類、N-メチル-2-ピロリドン等の環状アミド類、エチルセロソルブ等のグリコールエーテル類、或いはエチレングリコール等が挙げられる。(e)工程により得られたオルガノゾル中の粒子は、(c)工程で得られた水性ゾル中の粒子と、同じ1次粒子径及び成分モル比を有している。

【0025】本願発明に使用される上記粒子(B)が液状媒体に分散したゾルの製造方法は、第二方法として、下記(a')、(b')、(c')及び(d')工程;

(a') : 亜鉛酸塩とスズ酸塩を、過酸化水素の存在下に水性媒体中で酸で中和反応して、0.7~1.2のZn/Snモル比を有するスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子の凝集体を含有する水性媒体を得る工程、

(b') : (a')工程で得られたスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子の凝集体を含有する水性媒体を、30~200℃の温度で加熱する工程、

(c') : (b')工程で得られたスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子の凝集体を含有する水性媒体から電解質を除去する工程、及び

(d') : (c')で得られた水性媒体中のスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子の凝集体を解膠する工程、より成る製造方法である。

【0026】(a')工程に使用される亜鉛酸塩は、水溶性であれば如何なる亜鉛酸塩も使用する事ができる。これらの亜鉛酸塩としては、亜鉛酸アルカリ金属塩が好ましく、例えば、亜鉛酸ナトリウムや亜鉛酸カリウムが挙げられる。上記の亜鉛酸アルカリ金属塩は、正塩(一般式として、 $M_2O \cdot ZnO \cdot nH_2O$ 、但しMはアルカリ金属原子)では加水分解を起こし易いため、 M_2O/ZnO モル比が2.0以上の組成のアルカリ性水溶液として用いることが好ましい。上記の亜鉛酸塩は、ZnOとして0.1~20重量%濃度の水溶液で用いることが好ましい。

【0027】(a')工程に用いられるスズ酸塩としては水溶性のスズ酸アルカリ金属塩が好ましく、例えば、スズ酸ナトリウム($Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$)やスズ酸カリウム($K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$)が挙げられ、これらを単独で又は混合物として使用することができる。これらスズ酸塩は、 SnO_2 として0.1~20重量%濃度の水溶液として使用することが出来る。

【0028】(a')工程に用いられる過酸化水素は、 H_2O_2 として5~60重量%の水溶液として使用することができる。(a')工程において、過酸化水素の存在下に0.7~1.2のZn/Snモル比で亜鉛酸塩と

スズ酸塩を混合して水性媒体中で酸で中和する事により、0.7~1.2のZn/Snモル比を有するスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子から成る凝集体を得る事が出来る。上記亜鉛酸塩とスズ酸塩の混合時のZn/Snモル比が0.7未満では、酸化スズ(SnO₂)コロイド粒子が生成する為に好ましくなく、1.2を超える場合は、Zn(OH)₂コロイド粒子が生成する為に好ましくない。

【0029】(a')工程においては、0.7~1.2のZn/Snモル比を有するスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子は2~200nmの1次粒子径を有するが、これらの1次粒子径を持ったコロイド粒子は凝集体を形成する為に、これらのスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子の凝集体を含有する水性媒体はスラリーと言える。(a')工程で使用される酸は、例えば塩酸、硝酸、硫酸、スルファミン酸などの無機酸やギ酸、酢酸、シュウ酸などの有機酸が挙げられるが、生産コストや排水処理の面から無機酸が好ましい。これら酸は、0.1~20重量%濃度の水溶液として用いることができる。

【0030】(a')工程において、過酸化水素の存在下に亜鉛酸塩とスズ酸塩を酸で中和する反応は、亜鉛酸塩とスズ酸塩を含有する水溶液と、過酸化水素水を添加した酸水溶液とを混合した水性媒体中で成される事が好ましい。亜鉛酸塩とスズ酸塩を含有する水溶液は、亜鉛酸塩水溶液とスズ酸塩水溶液を混合して得る事が好ましい。また、過酸化水素水は、亜鉛酸塩とスズ酸塩を含有する水溶液中、或いは酸水溶液中のどちらに添加する事も出来るが、亜鉛酸塩水溶液とスズ酸塩水溶液の混合水溶液がアルカリ性の為に、酸水溶液中に添加する事が好ましい。(a')工程の過酸化水素の存在下に亜鉛酸塩とスズ酸塩を酸で中和する反応において、水性媒体中に存在する過酸化水素の量が、H₂O₂/Znのモル比で0.5~20.0、好ましくは1.0~18とする事が出来る。過酸化水素は、亜鉛酸塩とスズ酸塩を酸で中和してスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子の凝集体を生成させる際にコロイド粒子の粒子径を制御する作用があり、上記H₂O₂/Znモル比が0.5未満ではスズ酸亜鉛水和物の一部のコロイド粒子が1次粒子径として200nmを越えるものが生成し、また、20.0を超えて添加する場合は経済的でない。

【0031】(a')工程において、亜鉛酸塩とスズ酸塩を含有する水溶液と、過酸化水素水を添加した酸水溶液との混合は、両液を同時に混合する方法や、何れか一方の水溶液を他方の水溶液へ滴下する方法で行われるが、どちらの方法によっても0.7~1.2のZn/Snモル比を有するスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子の凝集体が得られる。しかし、フロック状になるのを避ける為に、過酸化水素水を添加した酸水溶液を、亜鉛酸塩とスズ酸塩を含有する水溶液中に滴下する方法が好ましい。この滴下は、0.5~5時間をかけて、20~80

℃の温度で行われる。ディスパー等の攪拌機械を用いて攪拌中の亜鉛酸塩とスズ酸塩を含有する水溶液に、過酸化水素水を添加した酸水溶液を定量ポンプで滴下することが好ましい。この混合によって水性媒体中に生成するスズ酸亜鉛水和物が0.1~20重量%濃度、好ましくは1.0~10重量%濃度となる様に両液を混合することが好ましい。この混合液のpHは3~12で好ましくは5~9である。pHが3未満であると生成したスズ酸亜鉛水和物の一部が亜鉛塩として酸に溶解するため収率が低下し、またpHが12を超えるとスズ酸塩と亜鉛酸塩が一部未反応で残存するために収率が低下するので好ましくない。

【0032】(a')工程において、水性媒体中にオキシカルボン酸、その塩又はそれらの混合物を、スズ酸塩中のSnに対してモル比で1.5倍以内、好ましくは0.05~1.5倍に含有する事ができる。上記のオキシカルボン酸やその塩の添加により分散性や透明性の高いスズ酸亜鉛水和物ゾルが得られる。上記のオキシカルボン酸やその塩は、水溶性であるものが用いられ、オキシカルボン酸としては、例えば、グルコン酸、酒石酸、クエン酸が挙げられ、オキシカルボン酸塩としてはグルコン酸、酒石酸、或いはクエン酸等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、或いは有機塩基塩が挙げられ、アルカリ金属塩としては、グルコン酸ナトリウム等が、有機塩基塩としてはグルコン酸プロピルアミン等が挙げられる。オキシカルボン酸やその塩は、(a')~(d')工程のいかなる段階で添加する事も可能であるが、スズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子の凝集体の形成前、或いは凝集体の形成中、又は凝集体を解膠して得られたゾルに添加することが好ましい。スズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子の凝集体の形成前に添加する場合は、上記のオキシカルボン酸やその塩は、亜鉛酸塩とスズ酸塩を含有する水溶液或いは過酸化水素水を添加した酸水溶液のいずれの水溶液に添加することによって水性媒体中に含有させる事も可能であるが、過酸化水素水を添加した酸水溶液を、攪拌された亜鉛酸塩とスズ酸塩を含有する水溶液に滴下する方法の中で、上記のオキシカルボン酸やその塩は、亜鉛酸塩とスズ酸塩を含有する水溶液中に添加する方法が好ましい。これらのオキシカルボン酸やその塩は、直接又は1~50重量%濃度の水溶液として、亜鉛酸塩とスズ酸塩を含有する水溶液に添加する事が出来る。

【0033】(b')工程では、上記(a')工程で得られたスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子の凝集体を含有する水性媒体を30~200℃、好ましくは60~100℃の温度で、0.1~50時間、好ましくは1~10時間で加熱熟成が行われる。加熱温度が100℃を越えるときにはオートクレーブ等が必要となる。加熱熟成時間が0.1時間以下では効果が小さく、50時間を越えても良いが経済的でない。

【0034】(c')工程では、上記(b')工程で得られたスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子の凝集体を含有する水性媒体から、過剰に含まれるカチオン(アルカリ金属イオン)やアニオン(酸根)などの電解質が除去される。この電解質の除去は、デカンテーション、遠心濾過、限外濾過などの方法により洗浄除去される。これらの濾過法による除去は、100℃以下、好ましくは25～60℃で行う事ができる。

【0035】(d')工程では(c')工程で得られた過剰な電解質を洗浄除去したスズ酸亜鉛水和物コロイド凝集体を含有する水性媒体(スラリー)をディスパー、サンドグラインダー、アトライター、ボールミルなどの装置で分散解膠することによりゾルを製造する事ができる。この時に分散助剤としては、アルカリ金属水酸化物、アンモニア等の無機塩基やアミン類等の有機塩基等を添加しpH調整する事により、より効率的にスズ酸亜鉛水和物の粒子を水性媒体に分散させたゾルを製造する事ができる。この様に得られたゾルに上記のオキシカルボン酸、その塩又はそれらの混合物を、スズ酸亜鉛水和物のSnに対してモル比で1.5倍以内で添加する事が出来る。

【0036】(d')工程により得られたゾルは、pH3～12、好ましくはpH5～11であり、スズ酸亜鉛水和物を5～30重量%濃度で含有する。そして、得られたゾル中のスズ酸亜鉛水和物粒子は、2～200nmの1次粒子径を有し、且つ一般式 $xZnO \cdot ySnO_2 \cdot zH_2O$ において $x:y:z$ が1:0.83～1.43:1.00～5.00のモル比で表されるものであった。

【0037】(d')工程により得られたゾルは、スズ酸亜鉛水和物ゾル中の電解質をさらに低減させるために陽イオン交換樹脂や陰イオン交換樹脂で処理する事が出来る。陰イオン交換樹脂は水酸基型で用いられ、市販の陰イオン交換樹脂を用いることが出来、陰イオン交換樹脂を充填したカラムにゾルを通液する方法等により容易に陰イオンを除去できる。通液の温度は0～60℃、通液は空間速度(SV)で1～10h⁻¹が好ましい。また陽イオン交換樹脂は水素型で用いられ、市販の陽イオン交換樹脂を用いることができる。この陽イオン交換樹脂での処理は、必要量を攪拌下のゾルに直接添加して行うことにより陽イオンを除去できる。(c')工程での過剰な電解質の除去により(d')工程での解膠が容易になり、pH3～12の良好な透明性と充分な安定性を有する本発明のスズ酸亜鉛水和物ゾルを得ることが出来る。(d')工程で得られたゾルの濃度をさらに高めたいときは、(e')工程として有機塩基や有機酸等の安定化剤を添加することにより40重量%まで濃縮することができる。使用される有機塩基としては、アルキルアミン、アルカノールアミン又は第4級アンモニウム水酸化物が挙げられ、例えばn-プロピルアミン、イソプロ

ピルアミン、ジイソブチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等が例示される。有機酸としてはグリコール酸、酒石酸、クエン酸等のオキシカルボン酸が使用できる。上記(d')工程あるいはその後に付加された(e')工程によって得られた水性ゾルの水性媒体は、親水性有機溶媒で置換する(f')工程によりオルガノゾルとする事が出来る。この置換は蒸留法、限外濾過法等、通常の方法により行うことができる。この親水性有機溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール類、ジメチルホルムアミド、N、N'-ジメチルアセトアミド等の直鎖アミド類、N-メチル-2-ピロリドン等の環状アミド類、エチルセロソルブ等のグリコールエーテル類、或いはエチレングリコール等が挙げられる。(f')工程により得られたオルガノゾル中の粒子は、(e')工程で得られた水性ゾル中の粒子と、同じ1次粒子径及び成分モル比を有している。

【0038】本願発明に使用されるスズ酸亜鉛水和物の粒子(B)を液状媒体に分散させたゾルは、上記の第一方法と第二方法を併用した第三方法で製造する事が出来る。即ち、第三方法は、(a'')工程：スズ酸塩と亜鉛酸塩を、過酸化水素の存在下に水性媒体中で酸と亜鉛塩で中和反応して、0.7～1.2のZn/Snモル比を有するスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子の凝集体を含有する水性媒体を得る工程、(b'')工程：(a'')工程で得られたスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子の凝集体を含有する水性媒体を、30～200℃の温度で加熱する工程、(c'')工程：(b'')工程で得られたスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子の凝集体を含有する水性媒体から電解質を除去する工程、及び(d'')工程：(c'')工程で得られた水性媒体中のスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子の凝集体を解膠する工程より成る。

【0039】上記第三方法の(a'')工程において、過酸化水素の存在下に亜鉛酸塩とスズ酸塩を酸と亜鉛塩で中和する反応が、亜鉛酸塩とスズ酸塩を含有する水溶液と、過酸化水素水を添加した酸と亜鉛塩の水溶液とを混合した水性媒体中で成される事が好ましい。スズ酸亜鉛水和物の粒子(B)を液状媒体に分散させたゾルは、亜鉛塩とスズ酸塩を過酸化水素の存在下に水性媒体中で反応する第一方法、又は亜鉛酸塩とスズ酸塩を過酸化水素の存在下に水性媒体中で酸で中和反応する第二方法により製造する事が出来る。過酸化水素は反応時に生成するスズ酸亜鉛水和物コロイド粒子の粒子径を制御する事ができ、その結果、1次粒子径として2～200nm程度になり、さらに2次凝集を起こしてもその凝集の程度は弱く過剰の電解質を除去した後、容易に解膠させスズ酸亜鉛水和物ゾルを製造することができる。これは過酸化水素の存在によりスズ酸の表面が過酸化状態になっている為と推定される。

【0040】上記の第一方法によって得られるゾル中の

スズ酸亜鉛水和物粒子はX線回折測定により、エイエスティーエム、インデックス トウザ エックスレイ バウダーデータファイル インオーガニック (ASTM, Index to the X-ray Powder Data File Inorganic) に記載されているスズ酸亜鉛水和物 (ASTM No. 20-1455, $\text{ZnSnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、) のピークパターンと一致した。結晶性スズ酸亜鉛水和物のピークも示すが非常に小さく、ほとんどは無定形スズ酸亜鉛水和物であることを確認した。

【0041】また、上記の第二方法によって得られるゾル中のスズ酸亜鉛水和物粒子はX線回折測定により、ASTM (No. 20-1455, $\text{ZnSnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、) のピークパターンと一致し、結晶性スズ酸亜鉛水和物のピークを示す。この第二方法で得られた粒子の結晶性は高い。上記の第一方法、第二方法、又は第三方法で得られる2~200 nmの1次粒子径を有するスズ酸亜鉛水和物の粒子 (B) は、本願発明では1次粒子径が2~20 nmの範囲で好ましく用いることが出来る。

【0042】本願発明の4.5~100 nmの1次粒子径を有する変性金属酸化物の粒子は、3、4又は5価の原子価の金属の酸化物からなる粒子 (A) の100重量部と、一般式 $x\text{ZnO} \cdot y\text{SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ において $x:y:z$ が1:0.83~1.43:1.00~5.00のモル比で表されるスズ酸亜鉛水和物の粒子 (B) の2~100重量部とを混合することによって得られる。上記の混合は、3、4又は5価の原子価の金属の酸化物からなる粒子 (A) が液状媒体に分散したゾルと、一般式 $x\text{ZnO} \cdot y\text{SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ において $x:y:z$ が1:0.83~1.43:1.00~5.00のモル比で表されるスズ酸亜鉛水和物の粒子 (B) が液状媒体に分散したゾルを混合することにより、粒子

(A) の表面を粒子 (B) で被覆した変性金属酸化物の安定なゾルが得られる。本願発明では、3、4又は5価の原子価の金属の酸化物からなる粒子 (A) を核として、その核粒子の表面をスズ酸亜鉛水和物の粒子 (B) が被覆して得られた変性金属酸化物粒子は、スズ酸亜鉛水和物の性質を有する。

【0043】上記混合では、粒子 (A) のゾルは、0.5~50重量%濃度で、粒子 (B) のゾルは、0.5~40重量%濃度で用いることが出来る。粒子 (A) のゾルと粒子 (B) のゾルは、0~100℃好ましくは20~60℃の温度で、0.05~3時間好ましくは30~60分で混合する事が好ましい。上記の混合では粒子

(B) の粒子径は、粒子 (A) の粒子径と等しいか又はそれより小さい事が好ましい。この混合によって得られる本願発明の変性金属酸化物粒子のゾルは、固形分として2~50重量%、好ましくは10~40重量%濃度で含有する。更に、必要に応じて過剰の電解質を限外濾過法やイオン交換法等によって低減することが出来る。

【0044】上記によって得られた変性金属酸化物粒子のゾルは、更に濃度を高めたいときは、蒸発法、限外濾過法等の常法によって最大50重量%まで濃縮する事が出来る。本願発明では、3、4又は5価の原子価の金属の酸化物からなる粒子 (A) のゾルの存在下にスズ酸亜鉛水和物の粒子 (B) の生成反応を行うことにより、粒子 (A) を核としてその表面を粒子 (B) で被覆した本願発明の変性金属酸化物粒子のゾルを得ることが出来る。

10 【0045】本願発明によって得られたゾル中の変性金属酸化物の粒子は、電子顕微鏡による観測で4.5~100 nmの1次粒子径を有する。変性金属酸化物粒子のゾルは、3~12のpHを有する。このpH範囲に調整するためには、粒子 (A) のゾルと粒子 (B) のゾルを混合した後、或いは変性金属酸化物ゾルの濃縮を行った後、アミンやオキシカルボン酸を添加してpH調整する事が好ましい。得られた変性金属酸化物粒子のゾルが水性ゾルである場合は、水性媒体を蒸留法や限外濾過法により親水性有機溶媒に置換することが出来る。この親水性有機溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール、ジメチルホルムアミド、N、N'-ジメチルアセトアミド等の直鎖アミド類、N-メチル-2-ピロリドン等の環状アミド類、エチルセロソルブ等のグリコールエーテル類、エチレングリコール等が挙げられる。

【0046】スズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子によって表面が被覆され変性された3、4又は5価金属の酸化物のコロイド粒子は、その乾燥物が水に対して溶解或いは解膠することがない為、耐水性に非常に優れている。また、スズ酸亜鉛水和物粒子は耐光性に優れている為、このスズ酸亜鉛水和物粒子をハードコート剤の成分として基材に塗布して硬化させたときに、得られる塗膜は紫外線等を浴びても変色が起こらず耐光性に優れている。

【0047】変性金属酸化物の水性ゾルは、その水性媒体を有機溶媒で置換することによって変性金属酸化物のオルガノゾルとした場合でも、変性金属酸化物ゾルは3、4又は5価の原子価の金属の酸化物から成る粒子 (A) と、スズ酸亜鉛水和物の粒子 (B) に分離することなく、上記粒子 (A) の表面を粒子 (B) で被覆した構造を有することから、粒子 (A) と粒子 (B) は化学的な結合によって結びつけられているものと考えられる。

【0048】3、4又は5価金属の酸化物からなるコロイド粒子 (A) のゾルと、スズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子 (B) のゾルとを混合するときに、上記金属の酸化物100重量部に対して、スズ酸亜鉛水和物が2重量部より少ないと安定なゾルが得られない。このことは、スズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子の量が不足するときには、このコロイド粒子による金属酸化物コロイド粒子を核としてその表面の被覆が不十分となり、生成コロイド

粒子の凝集が起りやすく、生成ゾルは不安定となり、またハードコート剤の成分として基材に塗布して硬化させたときに、得られる塗膜の耐水性や耐光性が不十分となる。したがって、混合すべきスズ酸亜鉛水和物の量は 3、4 又は 5 価金属の酸化物コロイド粒子の全表面を覆う量より少なくてもよいが、安定な変性金属酸化物コロイド粒子のゾルを安定な生成せしめるに必要な最小量以上の量である。この表面被覆に用いられる量を超える量のスズ酸亜鉛水和物コロイド粒子が上記混合に用いられたときには得られたゾルは、スズ酸亜鉛水和物コロイド粒子のゾルと生じた変性金属酸化物コロイド粒子のゾルとの安定な混合ゾルにすぎない。

【0049】好ましくは、金属酸化物コロイド粒子をその表面被覆によって変性するには、用いられるスズ酸亜鉛水和物コロイド粒子の量は、3、4 又は 5 価金属の酸化物の粒子 100 重量部に対して、100 重量部以下がよい。本発明による変性金属酸化物の好ましい水性ゾルは pH 3~12 を有し、pH が 3 より低いと変性金属酸化物コロイド粒子を覆っているスズ酸亜鉛水和物が液中に溶解し安くなり好ましくない。また pH が 12 をこえて

変性金属酸化物コロイド粒子を覆っているスズ酸亜鉛水和物が液中に溶解し安くなり好ましくない。

【0050】更に、変性金属酸化物コロイド粒子のゾルは、3、4 又は 5 価金属の酸化物と、ZnO と SnO₂ に換算したスズ酸亜鉛水和物の合計濃度が 50 重量%を超えるときにもこのようなゾルは不安定となりやすい。工業製品として好ましい濃度は 10~40 重量%程度である。上記 3、4 又は 5 価金属の酸化物ゾルとスズ酸亜鉛水和物ゾルを混合するときこれらゾル中の金属酸化物濃度、スズ酸亜鉛水和物濃度のいずれも 50 重量%を超えるゾルを用いる場合は、上記混合の際に著しい増粘やゲル化が起こる場合があるので好ましくない。むしろ、この用いられるゾルの濃度は低いほうがよいが、濃度が低すぎると混合によって得られたゾルを濃縮する際に除去すべき液量が増大するので好ましくない。また、混合の際に 100℃以上の温度で行うと増粘する場合があるので好ましくない。

【0051】本願発明において、3、4 又は 5 価金属の酸化物を、Sn の酸化物、Zr の酸化物、Ti の酸化物、Sb の酸化物又はこれらの混合物とすることによって、核になる粒子 (A) のゾルは、SnO₂ゾル、ZrO₂ゾル、TiO₂ゾル、Sb₂O₅ゾルとなり、これらのゾルは安定性、コロイド粒子の大きさの点で十分なゾルである。更に、これらのゾルを用いて変性金属酸化物コロイド粒子としても安定性は十分に高く、この変性金属酸化物コロイド粒子をハードコート剤成分として基材に塗布し、硬化させた物は高い屈折率を有する物であった。

【0052】本願発明の変性金属酸化物ゾルは、3、4 又は 5 価の原子価の金属の酸化物粒子 (A) のゾルと、

スズ酸亜鉛水和物粒子 (B) のゾルを別々に製造して両者を混合する方法と、上記粒子 (A) のゾル中で粒子

(B) のゾルを製造する方法によって得られ、以下の実施例に具体例を詳述する。しかし、本願発明は以下の実施例に限定される物ではない。

【0053】

【実施例】

実施例 1

本発明の変性金属酸化物ゾルの製造に用いられるスズ酸亜鉛水和物ゾルを調製した。水 1945.7g にスズ酸ナトリウム (Na₂SnO₃・3H₂O、昭和化工 (株) 製、SnO₂ として 55 重量%含有する) 147.0g を溶解しスズ酸ナトリウム水溶液 (SnO₂ として 3.3 重量%含有する) を作成し、その中へグルコン酸水溶液 (藤沢薬品工業 (株) 製、含有量 50 重量%) 63.0g を添加しスズ酸ナトリウム/グルコン酸混合水溶液 2155.7g を調製した。別に水 1302.8g に塩化亜鉛 (ZnCl₂) 65.9g を溶解し塩化亜鉛水溶液を作成し、その中に 35 重量%の過酸化水素水 750g を添加し塩化亜鉛/過酸化水素混合水溶液 2118.7g を調製した。

【0054】(a) 工程：上記で調製した塩化亜鉛水溶液/過酸化水素混合水溶液を定量ポンプを用いてディスペー攪拌下、スズ酸ナトリウム/グルコン酸混合水溶液に約 1 時間で添加し反応させスズ酸亜鉛水和物コロイド液を得た。このものはオキシカルボン酸/SnO₂ モル比 0.30、H₂O₂ 6.13 重量%、ZnO/SnO₂ モル比 0.90、ZnO+SnO₂ に換算して 2.8 重量%の組成であった。

【0055】(b) 工程：(a) 工程で得られたスズ酸亜鉛水和物コロイド液を 92℃で 5 時間加熱熟成を行い、冷却後イソプロピルアミン 25.0g を加えディスペーで 8 時間攪拌し、スズ酸亜鉛水和物コロイド液 4306.9g を得た。このものの pH は 9.28、電導度 24.7ms/cm、ZnO+SnO₂ に換算して 2.78 重量%であった。

【0056】(c) 工程：(b) 工程で得られたスズ酸亜鉛水和物コロイド液中の過剰の電解質を限外濾過法により水 30 リットルを用いて注水洗浄除去し、スズ酸亜鉛水和物ゾル 2792g を得た。このゾル中のスズ酸亜鉛水和物の粒子は、透過型電子顕微鏡による観察で 1 次粒子径は 5nm であり、ZnO/SnO₂ モル比は 0.85 であった。そして xZnO・ySnO₂・zH₂O において x:y:z が 1:1.18:3.40 のモル比であった。このものの pH は 10.42、電導度 377μs/cm であった。このゾルを陰イオン交換樹脂 (アンバーライト IRA-410、水酸基型にて使用) を充填したカラムに通すことにより、さらに陰イオンを除去した。このゾルは pH 11.05、電導度 289μs/cm であった。さらに陽イオン交換樹脂 (アンバー

ライトIR-120B、水素型にて使用) 100ミリリットルを添加攪拌し、陽イオンを除去した。陽イオン交換樹脂を分離し4077gのゾルを得た。得られたゾルはpH7.98、電導度98.6 μ S/cm、ZnO+SnO₂に換算して2.69重量%含有していた。このものの110℃乾燥品のX線回折測定では無定形スズ酸亜鉛水和物であった。

【0057】実施例2

本発明の変性金属酸化物ゾルの製造に用いられるスズ酸亜鉛水和物ゾルを調製した。水2188.4gに水酸化ナトリウム1422.8gを溶解させ、その中に酸化亜鉛368.8gを溶解させ亜鉛酸ナトリウム水溶液を4004.2g調整した。このものはZnOとして9.21重量%、Na₂Oとして25.61重量%、Na₂O/ZnOモル比は3.65であった。

【0058】水7872gに上記の亜鉛酸ナトリウム水溶液1001.2gとスズ酸ナトリウム(Na₂SnO₃·3H₂O、昭和化工(株)製、SnO₂として55重量%含有する)326.8gを溶解し亜鉛酸ナトリウム、スズ酸ナトリウム混合水溶液9200g(ZnOとして1.00重量%、SnO₂として1.95重量%含有し、ZnO/SnO₂モル比0.95)を作成した。別に水5519.4gに35重量%塩酸1116.6gを溶解し、その中に35重量%の過酸化水素水1764.0gを添加し塩酸/過酸化水素混合水溶液8400gを調製した。

【0059】(a')工程: 上記で調製した塩酸/過酸化水素混合水溶液を定量ポンプを用いてディスパー攪拌下、亜鉛酸ナトリウム/スズ酸ナトリウム混合水溶液に約1時間で添加し反応させスズ酸亜鉛水和物コロイド凝集体スラリー液を得た。このものはH₂O₂3.51重量%、ZnO/SnO₂モル比0.95であった。

(b')工程: (a')工程で得られたスズ酸亜鉛水和物コロイド凝集体スラリー液に5重量%塩酸140g添加しpHを7.13に調整後を90℃で4時間加熱熟成を行なった。このもののpHは10.55、電導度53ms/cm、ZnO+SnO₂に換算して1.55重量%であった。

【0060】(c')工程: (b')工程で得られたスズ酸亜鉛水和物コロイド凝集体スラリー液に5重量%塩酸50g添加しpH6.80に調整した後、過剰の電解質をデカンテーション及び限外濾過法により水40リットルをもちいて注水洗浄除去した。得られたスズ酸亜鉛水和物凝集体スラリーは1788gで、pH8.93、電導度162 μ S/cmであった。

【0061】(d')工程: (c')工程で得られたスラリー1434gに水750gと15重量%の水酸化カリウム水溶液14.6gを添加しpHを11.6に調整した後、ガラスビーズ(1.0~1.2mm ϕ)を充填したアトライターで24時間湿式分散解膠させ、スズ

酸亜鉛水和物ゾル2860gを得た。得られたゾルのpHは11.25、電導度1210 μ S/cmであった。このゾル中のスズ酸亜鉛水和物の粒子は、透過型電子顕微鏡による観察で1次粒子径は5~10nmであり、ZnO/SnO₂モル比は0.95であった。そしてxZnO·ySnO₂·zH₂Oにおいてx:y:zが1:1.05:3.10のモル比であった。得られたゾルに攪拌下、クエン酸5.4g及び陽イオン交換樹脂(IR-120B)40ミリリットルを添加し1時間攪拌後、樹脂を分離し、スズ酸亜鉛水和物ゾル3050gを得た。得られたゾルはpH6.86、電導度188 μ S/cm、ZnO+SnO₂に換算して8.65重量%含有し、ZnO/SnO₂モル比0.95であった。このものの110℃乾燥品は、X線回折測定ではASTM No. 20-1455、ZnSnO₃·3H₂Oのピークパターンと一致した。

【0062】実施例3

本発明の変性金属酸化物ゾルの製造に用いられる酸化第二スズ水性ゾルを調製した。金属スズ粉末と塩酸水溶液と過酸化水素水溶液との反応により酸化第二スズの水性ゾルを得た。得られたゾルは、比重1.420、pH0.40、攪拌直後の粘度32c.p.、SnO₂含有量33.0重量%、HCl含有量2.56重量%、電子顕微鏡により観察された紡錘状コロイド粒子径10nm以下、BET法による粒子の比表面積120m²/g、この比表面積からの換算した粒子径7.2nm、米国コールター社製N₄装置による動的光散乱法粒子径107nmであった。この淡黄色透明という性状の酸化第二スズ水性ゾル2000gを水18000gに分散させて、希釈ゾルを得た。

【0063】次いでこの希釈ゾル全量にイソプロピルアミン8.0gを添加した後、得られた液を水酸基型陰イオン交換樹脂充填のカラムに通すことにより、アルカリ性の酸化第二スズ水性ゾル20625gを得た。このアルカリ性の酸化第二スズ水性ゾルは安定であり、コロイド色を呈しているが、透明性が非常に高く、比重1.032、pH9.80、粘度1.3c.p.、SnO₂含量3.20重量%、イソプロピルアミン含量0.039重量%であった。

【0064】実施例4

本発明の変性金属酸化物ゾルの製造に用いられる酸化ジルコニウム水性ゾルが調製された。オキシ塩化ジルコニウム水溶液を加水分解することにより、透明性の高い安定な酸化ジルコニウム水性ゾルを得た。このゾルは、比重1.177、pH3.85、粘度5.6c.p.、ZrO₂含有量22.1重量%、透過型電子顕微鏡による粒子径は5nmであった。

【0065】実施例5

実施例1で作製したスズ酸亜鉛水和物ゾル(pH7.98、ZnO+SnO₂に換算して2.69重量%含有す

る) 1115gに、実施例3で作製したアルカリ性酸化第二スズゾル (pH9.80、 SnO_2 含有量3.20重量%) 3125gを強撹拌下に添加することにより安定な低濃度の変性酸化第二スズ水性ゾル4240gを得た。このゾルを分画分子量5万の限外濾過膜の限外濾過装置により濃縮し、高濃度の変性酸化第二スズ水性ゾル1019gを得た。このゾルは SnO_2 に対する ZnSnO_3 の割合が30重量%、 $\text{ZnO} + \text{SnO}_2$ に換算した全金属酸化物を11.8重量%含有していた。このゾルに撹拌下、クエン酸6g、ジイソブチルアミン9gを添加した後、ロータリーエバポレーターにて減圧下、メタノール30リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性酸化第二スズのメタノールゾル484.8gを得た。このゾルは比重0.997、粘度11.1c.p.、pH7.40 (水との等重量混合物)、 $\text{ZnO} + \text{SnO}_2$ に換算した全金属酸化物を24.8重量%含有し、水の含有量は0.40重量%であった。透過型電子顕微鏡による観察で粒子径は15~20nmであった。その透過型電子顕微鏡写真を図1に示した。

【0066】実施例6

実施例2で作製したスズ酸亜鉛水和物ゾル (pH6.86、 $\text{ZnO} + \text{SnO}_2$ に換算して8.65重量%含有する) 693.6gに、水1306.4gを加え3.0重量%に希釈したものに、実施例3で作製したアルカリ性酸化第二スズゾル (pH9.80、 SnO_2 含有量3.20重量%) 6250gを強撹拌下に添加することにより安定な低濃度の変性酸化第二スズ水性ゾル8250gを得た。このゾルを分画分子量5万の限外濾過膜の限外濾過装置により濃縮し、高濃度の変性酸化第二スズ水性ゾル2000gを得た。このゾルは SnO_2 に対する ZnSnO_3 の割合が30重量%、 $\text{ZnO} + \text{SnO}_2$ に換算した全金属酸化物を11.6重量%含有していた。このゾルに撹拌下、クエン酸6g、ジイソブチルアミン9gを添加した後、ロータリーエバポレーターにて減圧下、メタノール60リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性酸化第二スズのメタノールゾル1281.8gを得た。このゾルは比重0.916、粘度21.1c.p.、pH7.81 (水との等重量混合物)、 $\text{ZnO} + \text{SnO}_2$ に換算した全金属酸化物を18.1重量%含有し、水分の含有量は0.32重量%であった。透過型電子顕微鏡による観察で粒子径は15~20nmであった。

【0067】実施例7

実施例3で作製したアルカリ性 SnO_2 ゾル12500g (SnO_2 として400.0g含有する)にスズ酸ソーダ水溶液538.8g (SnO_2 として80.8g含有する)およびグルコン酸ソーダ52.8gを添加し、混合液Aを作製する。別に水958gに塩化亜鉛65.

7g (ZnO として39.2g含有する)と10% HCl 水溶液80.0gおよび35% H_2O_2 水溶液750gを添加し、混合液Bを作製する。この混合液Bを上記混合液Aに強撹拌下で90分で添加し、30分撹拌を行ない酸化第二スズをスズ酸亜鉛水和物コロイドで被覆し、さらに撹拌下、90℃、4hr加熱熟成を行い、冷却後イソプロピルアミンにてpHを10前後に調整し、低濃度の変性酸化第二スズ水性ゾルを得た。このゾルを分画分子量5万の限外濾過膜の限外濾過装置により過剰な電解質を注水除去した後、濃縮し、高濃度の変性酸化第二スズ水性ゾル2658gを得た。このゾルは SnO_2 に対する ZnSnO_3 の割合が30重量%、 $\text{ZnO} + \text{SnO}_2$ に換算した全金属酸化物濃度が18.0重量%であった。このゾルに撹拌下、クエン酸19.1g及び、ジイソブチルアミン28.7gを添加後、ロータリーエバポレーターにて減圧下、メタノール130リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性酸化第二スズメタノールゾル1913gを得た。このゾルは比重1.000、粘度12.0c.p.、pH7.50 (水との等重量混合物)、 $\text{ZnO} + \text{SnO}_2$ に換算した全金属酸化物を25.0重量%含有し、水分の含有量は0.31重量%であった。透過型電子顕微鏡による観察で粒子径は15~20nmであった。その透過型電子顕微鏡写真を図2に示した。

【0068】実施例8

実施例4で作製した酸化ジルコニウムゾル683.3g (ZrO_2 として151g含有する)に水を加え、 ZrO_2 濃度を4重量%に希釈した後、スズ酸ソーダ水溶液196.1g (SnO_2 として29.4g含有する)およびグルコン酸ソーダ19.2gを添加し、混合液Aを作製する。別に水388gに塩化亜鉛26.6g (ZnO として15.9g含有する)と10% HCl 水溶液32.4gおよび35% H_2O_2 水溶液304.2gを添加し、混合液Bを作製する。この混合液Bを上記混合液Aに強撹拌下で90分で添加し、30分撹拌を行ない酸化ジルコニウムをスズ酸亜鉛水和物コロイドで被覆し、さらに撹拌下、90℃、4hr加熱熟成を行い、冷却後イソプロピルアミンにてpHを10前後に調整し、低濃度の変性酸化ジルコニウム水性ゾルを得た。このゾルを分画分子量5万の限外濾過膜の限外濾過装置により過剰な電解質を注水除去し、さらに陰イオン交換樹脂 (アンバーライトIRA-410)を詰めたカラムに通液した後、クエン酸3.9g、ジイソブチルアミン5.8gを添加しロータリーエバポレーターにて減圧下、濃縮し、高濃度の変性酸化ジルコニウム水性ゾル495.2gを得た。このゾルは比重1.472、粘度8.5c.p.、pH6.47、 ZrO_2 に対する ZnSnO_3 の割合が30重量%、 $\text{ZnO} + \text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2$ に換算した全金属酸化物を37.5重量%含有するものであった。

このゾル 304 g をロータリーエバポレーターにて減圧下、メタノール 6 リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性酸化ジルコニウムメタノールゾル 272 g を得た。このゾルは比重 1.110、粘度 2.7 c. p. pH 7.35 (水との等重量混合物)、 $ZnO + SnO_2 + ZrO_2$ に換算した全金属酸化物を 30.6 重量% 含有し、水分の含有量は 0.36 重量% であった。透過型電子顕微鏡による観察で粒子径は 10~20 nm であった。その透過型電子顕微鏡写真を図 3 に示した。

【0069】比較例

実施例 1 で作製したスズ酸亜鉛水和物ゾル 55.8 g に水 500 g を加えて希釈ゾルとし、これに実施例 3 で作製したアルカリ性酸化第二スズゾル 3125 g を強攪拌下に添加し低濃度の変性酸化第二スズ水性ゾル 3680.8 g を得た。このゾルを分画分子量 5 万の限外濾過膜の限外濾過装置により濃縮したところ、著しく増粘し高濃度化出来なかった。この変性酸化第二スズ水性ゾルは SnO_2 に対する $ZnSnO_3$ の割合が 1.5 重量% であった。またこの増粘したゾルに攪拌下、クエン酸 5 g、ジイソブチルアミン 7.5 g を添加した後、ロータリーエバポレーターにて減圧下、メタノールを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換しようとしたところ、置換途中で凝集してしまい変性酸化第二スズメタノールゾルが作製できなかった。

【0070】

【発明の効果】本発明によって得られるスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子によって表面被覆された 3、4 又は 5 価金属の酸化物のコロイド粒子のゾルは、1 次粒子径が 4.5~100 nm であり、透明性が高く、その乾燥被膜は約 1.7~2.2 の屈折率を示し、耐水性、耐光性、耐候性に優れ、帯電防止性、耐摩耗性、付着性なども良好である。

*

* 【0071】3、4 又は 5 価の金属の酸化物のコロイド粒子、例えば、 SnO_2 粒子、 ZrO_2 粒子、 TiO_2 粒子、 Sb_2O_5 粒子、或いは SnO_2 粒子と ZrO_2 粒子を複合させた粒子を含有したハードコート剤では塗布して硬化後に得られる塗膜の耐水性が低い。しかし、上記の 3、4 又は 5 価の金属の酸化物のコロイド粒子をスズ酸亜鉛水和物のコロイド粒子で被覆して得られる本願発明の変性金属酸化物粒子を含有させたハードコート剤では、上記と同様に塗布して硬化後に得られる塗膜の耐水性が向上することを見いだした。

【0072】本願発明のゾルは工業製品として供給されるに十分な安定性を示し、樹脂エマルジョン、モダアクリル樹脂やシランカップリング剤の部分加水分解物などと安定に混合することが出来る。このような性質を有する本発明のゾルは、プラスチックスレンズ、フィルムなどのプラスチック成形品の表面上にハードコート膜を形成させるための屈折率、染色性、耐薬品性、耐水性、耐光性、耐候性、耐摩耗性等の向上成分として特に有効である。

【0073】本発明のゾルは、ハロゲン含有ビニル樹脂やモダアクリル樹脂などの難燃助剤、繊維、紙などの難燃処理剤、紫外線吸収用マイクロフィラー、遠赤外線放射用マイクロフィラーなどの用途に使用することが出来る。

【図面の簡単な説明】

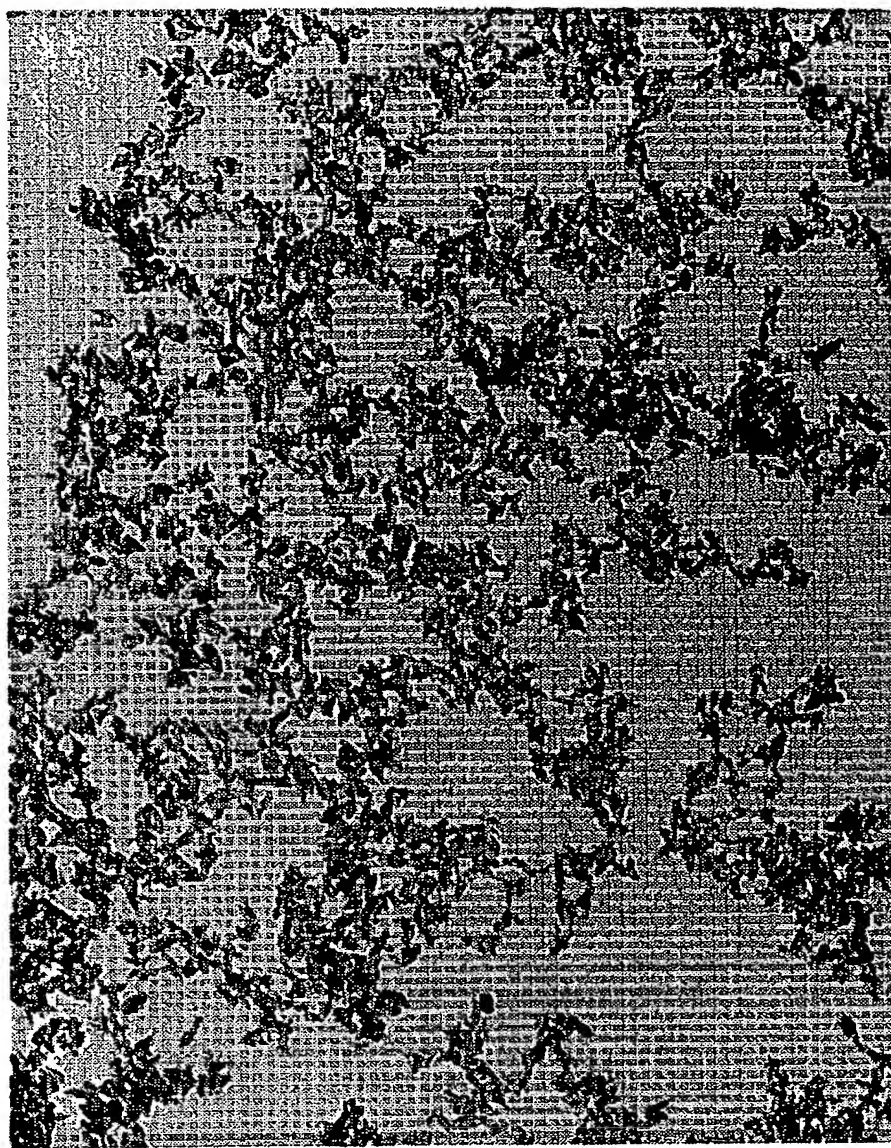
【図 1】 実施例 5 で作製された変性酸化スズメタノールゾルの粒子構造を示す透過型電子顕微鏡写真で倍率は 20 万倍である。

【図 2】 実施例 7 で作製された変性酸化スズメタノールゾルの粒子構造を示す透過型電子顕微鏡写真で倍率は 20 万倍である。

【図 3】 実施例 8 で作製された変性酸化ジルコニウムメタノールゾルの粒子構造を示す透過型電子顕微鏡写真で倍率は 20 万倍である。

【図 1】

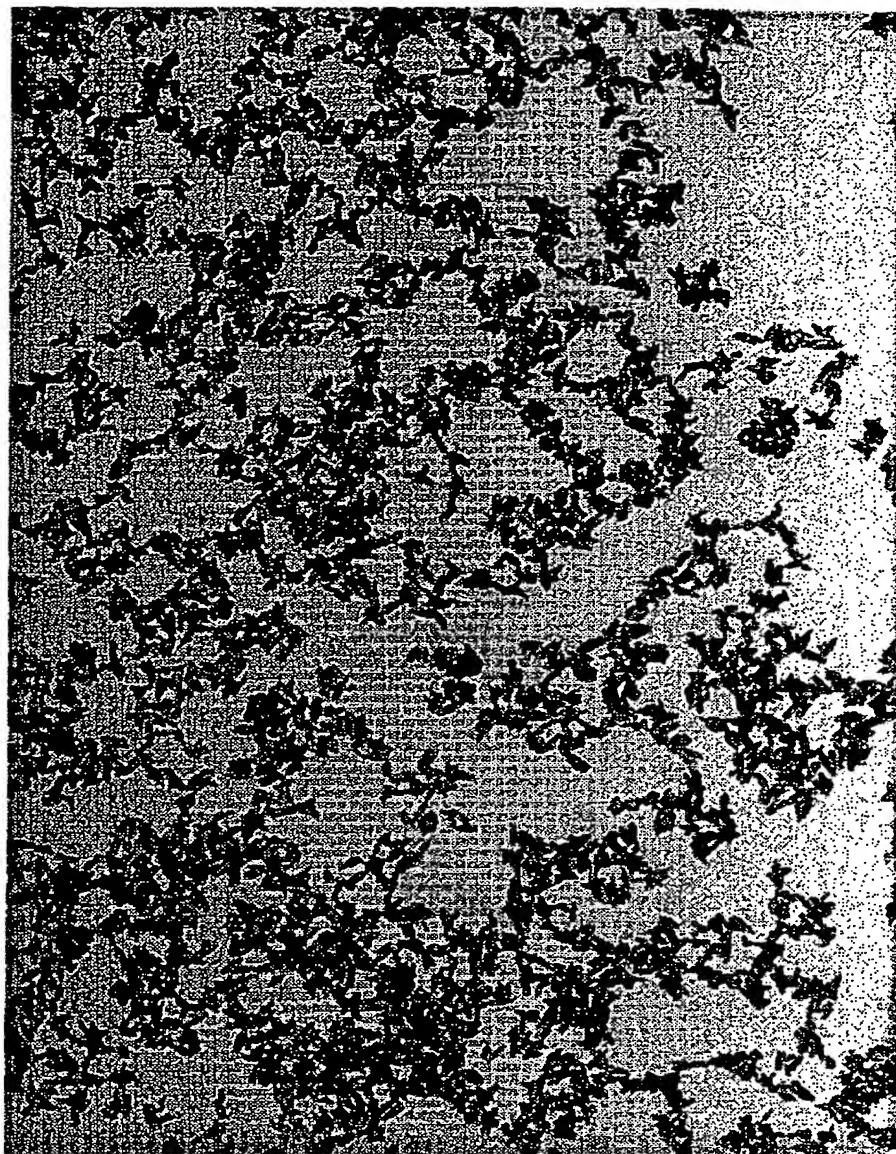
図面代用写真



100 nm

【図 2】

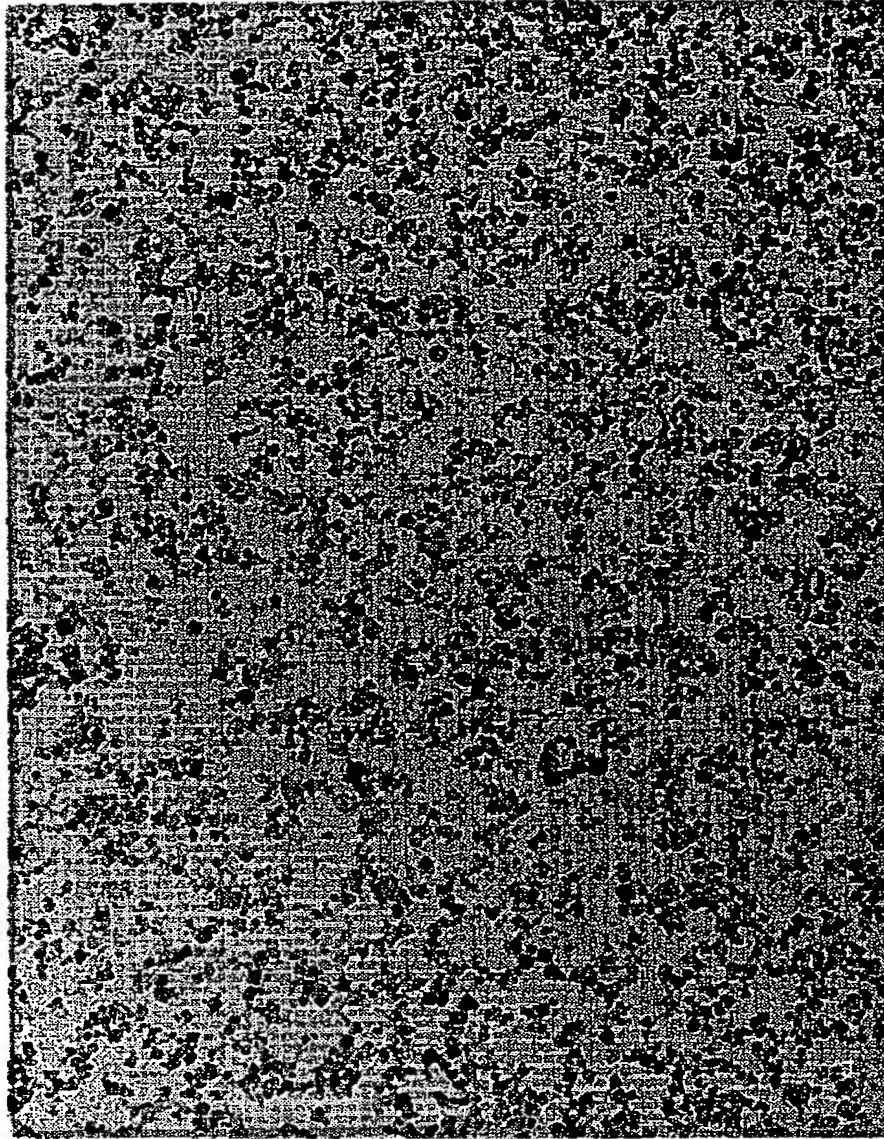
図面代用写真



100 nm

【図3】

図面代用写真



100 nm

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 0 1 G 25/02

30/00

G 0 2 C 7/04

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 1 G 25/02

30/00

G 0 2 C 7/04

技術表示箇所

(72) 発明者 飯島 根子

千葉県船橋市坪井町722番地 1 日産化学
工業株式会社中央研究所内